

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/07252 A1 C22C 30/00, 19/00 (43) Internationales 27. Februar 1997 (27.02.97) Veröffentlichungsdatum: PCT/DE96/01465 (81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, JP, KR, RU, SG, UA, US, (21) Internationales Aktenzeichen: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). (22) Internationales Anmeldedatum: 6. August 1996 (06.08.96) Veröffentlicht (30) Prioritätsdaten: Mit internationalem Recherchenbericht. 16. August 1995 (16.08.95) DE 195 30 125.0 DE 16. April 1996 (16.04.96) 196 15 012.4 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CZECH, Norbert [DE/DE]; Birkenallee 35, D-46286 Dorsten (DE).

- (54) Title: PRODUCT USED TO GUIDE A HOT OXIDIZING GAS
- (54) Bezeichnung: ERZEUGNIS ZUR FÜHRUNG EINES HEISSEN, OXIDIERENDEN GASES

#### (57) Abstract

The invention pertains to a product that is used to guide a hot oxidizing gas, in particular a flue gas in a gas turbine, with a surface acted upon by the gas. This surface is formed by an alloy which has 10 to 40 wt.% chrome, 1 to 20 wt.% gallium and optionally other specific elements in a base comprising at least one element from the group of iron, cobalt and nickel. In the alloy the gallium replaces aluminum and/or silicon. The alloy is deposited especially as a protective layer on a superalloy substrate and optionally coated with a gas-permeable ceramic layer.

#### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Erzeugnis zur Führung eines heißen, oxidierenden Gases, insbesondere eines Rauchgases in einer Gasturbine, mit einer von dem Gas zu beaufschlagenden Oberfläche. Diese ist gebildet von einer Legierung, welche an Gewichtsanteilen 10 % bis 40 % Chrom, 1 % bis 20 % Gallium, wahlweise weitere bestimmte Elemente in einer Grundlage umfassend zumindest ein Element aus der Gruppe enthaltend Eisen, Kobalt und Nickel aufweist. In der Legierung substituiert das Gallium Aluminium und/oder Silizium. Die Legierung ist insbesondere als Schutzschicht auf einem metallischen Substrat, insbesondere auf einem Substrat aus einer Superlegierung, aufgetragen, und ggf. bedeckt von einer gasdurchlässigen keramischen Schicht.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA.	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

#### Beschreibung

1

35

Erzeugnis zur Führung eines heißen, oxidierenden Gases

Die Erfindung betrifft ein Erzeugnis zur Führung eines heißen, oxidierenden Gases mit einer von dem Gas zu beaufschlagenden Oberfläche, welche von einer Legierung gebildet ist, die folgende wesentliche Gewichtsanteile aufweist: Chrom 10 % bis 40 %, wahlweise weitere Elemente, darunter Aluminium 0 % bis 20 %, Silizium 0 % bis 10 %, reaktive Elemente aus der Gruppe umfassend Yttrium, Scandium und die Elemente der Seltenen Erden, Grundlage zumindest ein Element aus der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt und Nickel.

Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf ein Erzeugnis zur Führung eines heißen, oxidierenden Gases, wobei das Gas Eigenschaften hat, die üblicherweise bei einem Rauchgas in einer Gasturbine vorliegen; die Erfindung bezieht sich in diesem Zusammenhang besonders auf ein Bauteil, welches in einer Gasturbine zur Führung eines Rauchgases dient. Dieses Bauteil kann eine Laufschaufel oder Leitschaufel, ein Hitzeschild oder ein anderes thermisch hochbelastetes Bauteil einer Gasturbine sein. Besonders in Betracht gezogen wird ein solches Bauteil, welches betrieblich ein Rauchgas mit einer mittleren Temperatur von mehr als 1000 °C, insbesondere zwischen 1200 °C und 1400 °C führt.

Die Legierung in dem Erzeugnis ist insbesondere eine Legierung der Art MCrAly, wobei M für die Grundlage der Legierung steht und zumindest ein Element aus der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt und Nickel bezeichnet, und wobei die Legierung weiterhin gekennzeichnet ist durch Gewichtsanteile von Chrom, Aluminium und Yttrium oder einem dem Yttrium äquivalenten Element, ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Skandium sowie die Elemente der Seltenen Erden. Auch kann die Legierung des Typs MCrAly Gewichtsanteile weiterer Elemente aufweisen; als Beispiel genannt sei Rhenium.

2

Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Erzeugnis mit einem Substrat aus einer Nickel-Basis- oder Kobalt-Basis-Superlegierung, beispielsweise eine Gasturbinenschaufel oder ein anderes thermisch und chemisch hoch belastetes Bauteil einer Gasturbine, welches eine Schutzschicht aus einer Legierung des genannten Typs aufweist.

5

10

15

20

25

30

35

Substrate für thermisch und chemisch hoch belastete Erzeugnisse, wie sie insbesondere in Gasturbinen verbaut sind, werden vorzugsweise aus Superlegierungen auf Nickel- oder Kobaltbasis hergestellt , je nach verwendeter Superlegierung durch Gießen oder Schmieden. Beim Gießen eines derartigen Substrats kann unter Umständen zurückgegriffen werden auf eine Technik, die als "gerichtetes Erstarren" bekannt ist und ein Substrat mit anisotropen und/oder räumlich geordnetem Gefüge, insbesondere einkristallinem Gefüge, liefert. Die allgemein in Frage kommenden Superlegierungen zeichnen sich generell aus durch hervorragende mechanische Eigenschaften bei den während des Betriebs der daraus hergestellten Erzeugnisse auftretenden Temperaturen; ihre chemischen Eigenschaften sind mitunter jedoch derart, daß sie besondere Maßnahmen zum Schutz gegen Korrosion erfordern. Um diesen Schutz zu bieten, sind spezielle Schutzschichten für Superlegierungen entwikkelt worden, insbesondere die Schutzschichten aus Legierungen des Typs MCrAlY.

Typische Schutzschichten solcher Art sind bekannt aus der EP 0 412 397 A1. In dieser Schrift ist eine Schutzschicht mit großer Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit beschrieben, die gekennzeichnet ist dadurch, daß sie einen Gewichtsanteil von Rhenium enthält. Die Schutzschicht weist im einzelnen Gewichtsanteile folgender Elemente auf: 1 % bis 20 % Rhenium, 22 % bis 50 % Chrom, 0 % bis 15 % Aluminium, wobei die Gewichtsanteile von Chrom und Aluminium zusammen mindestens 25 % und höchstens 53 % betragen, 0,3 % bis 2 % Yttrium oder eines dem Yttrium äquivalenten Elements sowie 0 % bis 3 % Silicium. Die Grundlage der die Schutzschicht bildenden Legie-

13

3

rung besteht aus mindestens einem der Elemente Eisen, Nickel und Kobalt, daneben herstellungsbedingte Verunreinigungen in üblichen Gewichtsanteilen. Wahlweise kann die Schutzschicht zusätzlich Gewichtsanteile folgender Elemente enthalten: Hafnium bis zu 5 %, Wolfram bis zu 12 %, Mangan bis zu 10 %, Tantal bis zu 5 %, Titan bis zu 5 %, Niob bis zu 4 % und Zirkonium bis zu 2 %. Die Summe der Gewichtsanteile dieser Elemente soll maximal 15 % betragen.

Weitere Zusammensetzungen für Schutzschichten aus Legierungen des Typs MCrAlY sind beschrieben in der EP 0 532 150 Al, wobei als Grundlage der Legierung jeweils Nickel verwendet wird. Neben den stets anwesenden Elementen Kobalt, Chrom und Aluminium kommen die Elemente Rhenium, Hafnium, Yttrium, Silizium, Zirkonium, Kohlenstoff und Bor als zusätzliche Elemente in Frage. In jedem Fall liegt der Gewichtsanteil von Aluminium in einer solchen Legierung zwischen 6 % und 12 %.

In dem US-Patent 4,451,299 sind Schutzschichten des Typs

20 MCrAlY oder MCrAlHf (Hf steht für Hafnium, das unter Umständen Yttrium ersetzen kann) beschrieben, die Gewichtsanteile von Aluminium zwischen 7 % und 20 % aufweisen. Nickel, Kobalt und Eisen oder Mischungen aus zumindest zweien dieser Elemente kommen als Grundlagen für die beschriebenen Legierungen in Betracht. Zusätzlich können Gewichtsanteile bis zu 10 % der Elemente Platin, Rhenium, Silizium, Tantal und Mangan vorhanden sein. Die aus den Legierungen hergestellten Schutzschichten sollen für einen Temperaturbereich zwischen 650 °C und 820 °C geeignet sein.

30

35

In der EP 0 207 874 A2 ist eine Zusammensetzung für eine Legierung angegeben, die folgende Gewichtsanteile enthält 7,5 % bis 11 % Aluminium, 9 % bis 16 % Chrom, 2 % bis 8 % Tantal, 0 % bis 25 % Kobalt, und deren Grundlage im wesentlichen Nickel ist. Eine solche Schutzschicht soll, aufgetragen auf einem Substrat aus einer entsprechend ausgewählten Superlegierung, eine besonders hohe Diffusionsstabilität besitzen.

4

Die Diffusionsstabilität soll darin bestehen, daß sich zwischen dem Substrat und der darauf aufgetragenen Schutzschicht nur eine geringe Diffusionszone bildet, in der sich Elemente aus dem Substrat mit Elementen aus der Schutzschicht vermischen. Hierdurch wird erreicht, daß allenfalls ein unwesentlicher Anteil des Aluminiums aus der Schutzschicht in das Substrat hineindiffundiert, wodurch die Schutzschicht die Fähigkeit zur Bildung eines für die Oxidationsbeständigkeit wesentlichen Films von Aluminiumoxid auf ihrer Oberfläche verlieren könnte.

5

10

15

20

25

Die US-Patente 4,321,310 und 4,321,311 betreffen jeweils ein Erzeugnis in Form einer Gasturbinenkomponente, bestehend aus einem Substrat aus einer Superlegierung, einer darauf aufgebrachten metallischen Schutzschicht des Typs McrAlY und einer auf dieser angebrachten, stengelkristallinen keramischen Schicht, welche als sogenannte Wärmedämmschicht fungiert. Durch diese Wärmedämmschicht ist es möglich, die thermische Belastbarkeit des Erzeugnisses zu erhöhen, da die Wärmedämmschicht eine hohe Temperaturdifferenz aufnimmt und so verhindert, daß die metallischen Teile des Erzeugnisses unzuträglich belastet werden. Die Wärmedämmschicht wird an das Erzeugnis angebunden über einen dünnen Film aus Aluminiumoxid, welcher durch oberflächliche Oxidation der metallischen Schutzschicht gebildet wird. Diese oberflächliche Oxidation kann vor oder nach der Aufbringung der keramischen Schicht vorgenommen werden.

Das US-Patent 5,262,245 beschreibt einen Versuch, eine Superlegierung für ein Erzeugnis der in Rede stehenden Art so zu
modifizieren, daß sie selbst fähig ist zur Ausbildung eines
dünnen Aluminiumoxidfilms auf ihrer Oberfläche und somit die
Verwendung einer metallischen Schutzschicht zur Verankerung
einer keramischen Schicht, wie vorstehend beschrieben, überflüssig macht.

Das US-Patent 3,134,670 betrifft korrosionsgeschützte Legierungen, die hauptsächlich aus Eisen, Kobalt oder Nickel bestehen, und die gekennzeichnet sind durch eine Zulegierung von Gallium. Die Legierungen sollen benutzt werden zur Herstellung von Kronen, Füllungen und dergleichen in der Zahntechnik, sowie zur Herstellung von Haushaltsgegenständen wie Tafelbestecke. Durch die Zugabe von Gallium soll die Zerspanbarkeit und Polierfähigkeit einer Legierung verbessert werden, ohne ihre Härte und Zähigkeit zu verschlechtern. Auch soll die Zugabe von Gallium die Gießbarkeit der Legierung verbessern und zur Entstehung eines feinkörnigen Gefüges beitragen. Es gibt keinerlei Hinweis auf einen Einsatz einer beschriebenen Legierung im Rahmen einer ausgesprochenen Hochtemperaturanwendung.

Die Bildung eines schützenden Oxidfilms auf der Oberfläche der Schutzschicht ist für eine Legierung im Zusammenhang mit einem Erzeugnis des eingangs beschriebenen Typs eine wichtige Funktion. Da sich ein solcher Oxidfilm während des Betriebs stetig abnutzt, bedarf er einer ständigen Erneuerung. Diese Erneuerung erfolgt durch stetige Oxidation von Aluminium, welches aus der Schutzschicht an die Oberfläche diffundiert, dort mit Sauerstoff reagiert und somit Film ergänzt. Die maximale Lebensdauer einer Schutzschicht bemißt sich dementsprechend an ihrem Aluminiumgehalt, da der Schutzschicht mit dem Verlust von Aluminium die Fähigkeit zur Bildung des schützenden Oxidfilms, und damit ihre Schutzwirkung, verlorengeht. Unter dem Aspekt der Langlebigkeit ist also ein hoher Gewichtsanteil von Aluminium in einer Legierung für eine Schutzschicht erwünscht.

Ein hoher Gewichtsanteil von Aluminium führt allerdings dazu, daß die Legierung versprödet. Das Aluminium wird nämlich nicht in elementarer Form in der Legierung gespeichert, sondern, zumindest zu einem wesentlichen Anteil, in Form intermetallischer Verbindungen, insbesondere intermetallischer Verbindungen aus Nickel und Aluminium oder Kobalt und Aluminium

6

nium. Dementsprechend muß der Gewichtsanteil von Aluminium in einer als Schutzschicht bestimmten Legierung auf ein gewisses Maß beschränkt bleiben. Dieses Maß wird von vielerlei Faktoren bestimmt, und Beimischungen von Elementen wie Rhenium können den maximal möglichen Gewichtsanteil von Aluminium in einer Legierung erhöhen. Als allgemeiner Richtwert für eine obere Grenze kann ein Gewichtsanteil des Aluminiums in Höhe von 15 % angesehen werden. Ein solcher Gewichtsanteil erfordert bereits sehr sorgfältige Maßnahmen zur Abstimmung der Gewichtsanteile der übrigen Elemente in der Schutzschicht, um ihre Sprödheit in vertretbaren Grenzen zu halten.

Ähnliche Probleme wie beim Aluminium gibt es auch bei dem Element Silizium, das als Bestandteil von Schutzschichten bekannt ist, und welches ebenfalls einen schützenden Oxidfilm auf einer Legierung entwickeln kann. Auch hohe Zugaben von Silizium verspröden eine Legierung, so daß auch ein Gewichtsanteil des Siliziums eine gewisse Grenze nicht überschreiten darf. Für Silizium werden Gewichtsanteile meistens kleiner als 1% gehalten.

15

20

25

30

35

In Ansehung der geschilderten Problematik ist es die Aufgabe der Erfindung, eine Alternative zu den bisher bekannten und erprobten Erzeugnissen zur Führung heißer, oxidierender Gase anzugeben, wobei eine Legierung zum Einsatz kommen soll, die die durch Zugabe von Aluminium und/oder Silizium erzielbaren Vorteile, insbesondere die Fähigkeit zur Ausbildung eines schützenden Oxidfilms, wahrt, jedoch die Gefahr der Versprödung, die für die bisher bekannten Zusammensetzungen stets gegeben war, vermeidet.

Zur Lösung dieser Aufgabe angegeben wird erfindungsgemäß ein Erzeugnis zur Führung eines heißen, oxidierenden Gases mit einer von dem Gas zu beaufschlagenden Oberfläche, welche von einer Legierung gebildet ist, die folgende Gewichtsanteile aufweist:

7

Chrom 10 % bis 40 % Gallium 1 % bis 20 % Aluminium 0 % 20 % Silizium 0 % bis 10 %

5 ein reaktives Element aus der Gruppe umfassend Yttrium, Scandium und die Elemente der Seltenen Erden

0 % bis 2 % 0 % bis 5 % Hafnium 0 % bis 10 % Mangan 0 % bis 4 % Niob 10 0 % bis 10 % Platin 0 % bis 20 % Rhenium 0 % bis 10 % Tantal 0 % bis 5 % Titan 0 % bis 12 % Wolfram 15 0 % bis 2 % Zirkonium

Grundlage zumindest ein Element aus der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt und Nickel.

20 Es versteht sich, daß in der Legierung mit der Anwesenheit üblicher, herstellungsbedingter Verunreinigungen in üblichen Anteilen zu rechnen ist. Als Beispiel für derartige Verunreinigungen seien ohne Anspruch auf Vollständigkeit genannt Phosphor und Schwefel.

25

Die erfindungsgemäße Zulegierung von Gallium zu einer Legierung kann eine gewünschte Oxidationsbeständigkeit sicherstellen, wobei das Gallium vollständig oder teilweise das bisher stets erforderliche Aluminium oder Silizium substituiert.

Hierdurch ergibt sich eine Legierung, die bei einem Gewichtsanteil von Aluminium von deutlich unter 15 % eine Oxidationsbeständigkeit haben kann, die der Oxidationsbeständigkeit einer bekannten Legierung mit einem Gewichtsanteil von Aluminium von mehr als 15 % entspricht, wobei die Duktilität (das 35 Gegenteil von "Sprödheit") der Gallium enthaltenden Legierung

jedoch deutlich besser ist.

8

Wie Aluminium und Silizium vermag Gallium einen schützenden Film aus fest haftendem Oxid auf einer Oberfläche der Legierung zu bilden, wenn diese Oberfläche Sauerstoff ausgesetzt wird, gegebenenfalls unter erhöhter Temperatur. Vorteilhaft ist dabei die nahe chemische Verwandtschaft des Galliums zu Aluminium und Silizium. Gallium bildet ein sehr stabiles Oxid (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit einer Bildungsenthalpie von - 1815 kJ/Mol. Für Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>) liegt diese Bildungsenthalpie bei - 1675 bzw. - 860 kJ/Mol. Zudem ist der Schmelzpunkt des Galliumoxids mit 1725 °C sehr hoch und vergleichbar mit dem Schmelzpunkt des Aluminiumoxids bei 2045 °C und des Siliciumoxids bei 1713 °C.

Gallium bildet mit Nickel intermetallische Verbindungen, insbesondere eine intermetallische Verbindung NiGa, die in allen 15 in Betracht kommenden Eigenschaften entsprechenden intermetallischen Verbindungen aus Nickel und Aluminium ähnelt; gegebenenfalls kann es auch zur Bildung intermetallischer Verbindungen aus Nickel, Gallium und Aluminium, beispielsweise NiGaAl, kommen. Für chemische Systeme, die Kobalt und Gallium 20 sowie eventuell Aluminium enthalten, sind ähnliche Verhältnisse zu erwarten wegen der großen chemischen Ähnlichkeit von Kobalt und Nickel; auch für Systeme mit Eisen und Gallium sowie eventuell Aluminium ist mit vergleichbaren Verhältnissen zu rechnen. In jedem Fall kann das in reiner Form sehr flüch-25 tige Gallium als intermetallische Verbindung in die Legierung eingelagert werden und so auch bei erhöhten Temperaturen zur Bildung eines stabilen Oxids an der Oberfläche der Legierung zur Verfügung stehen.

30

5

10

Der Gewichtsanteil von Chrom in der erfindungsgemäßen Legierung liegt zwischen 10 % und 40 %.

Der Gewichtsanteil des Aluminiums in der Legierung, die die Oberfläche des erfindungsgemäßen Erzeugnisses bildet, beträgt vorzugsweise bis 10 %. Damit ist insbesondere sichergestellt,

20

25

30

daß es zu keiner unerwünschten Versprödung der Legierung durch das Aluminium kommen kann.

Aus einer analogen Überlegung heraus, wie soeben ausgeführt, 5 ist der Gewichtsanteil des Siliziums in der Legierung des erfindungsgemäßen Erzeugnisses vorzugsweise begrenzt auf einen Wert bis 2 %.

Ebenfalls bevorzugt ist es, daß die Legierung des Erzeugnisses einen Gewichtsanteil eines reaktiven Elements aus der
Gruppe umfassend Yttrium, Scandium und die Metalle der Seltenen Erden enthält. Die Wirkung solcher reaktiver Elemente ist
aus der Praxis mit MCrAly-Legierungen gut bekannt und wird in
vergleichbarer Weise auch für die Legierung im vorliegenden

Zusammenhang erwartet. Das reaktive Element ist vorzugsweise
Yttrium, und sein Gewichtsanteil beträgt bis 2 %.

Ebenfalls bevorzugt ist es, daß die Grundlage Kobalt und/oder Nickel, jedoch kein Eisen enthält. Auch dies ist bekannt aus der einschlägigen Praxis mit den MCrAlY-Legierungen.

Weiterhin bevorzugt enthält die Legierung des Erzeugnisses einen Gewichtsanteil von Aluminium, so daß das Gallium neben dem Aluminium zur Wirkung kommt. Der Gewichtsanteil von Aluminium beträgt vorzugsweise bis 10 %, da das Gallium die Wirkung des Aluminiums zumindest teilweise unterstützt und ergänzt. In diesem Sinne ist der Gewichtsanteil von Aluminium weiterhin bevorzugt größer als der Gewichtsanteil von Gallium, wobei außerdem bevorzugt die Summe der Gewichtsanteile von Aluminium bzw. Gallium bis 20 % beträgt.

Generell ist es bevorzugt, daß der Gewichtsanteil von Gallium in der Legierung bis 15 % beträgt.

35 Außerdem bevorzugt ist eine Weiterbildung des Erzeugnisses, bei der die Legierung einen Gewichtsanteil von Rhenium auf-

10

weist. Der Gewichtsanteil von Rhenium beträgt dabei insbesondere bis zu 20 %, vorzugsweise bis zu 15 %.

Eine andere Weiterbildung des Erzeugnisses zeichnet sich dadurch aus, daß es eine Oberfläche hat, die von einem zumindest teilweise aus Galliumoxid bestehenden Film bedeckt ist.

Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des Erzeugnisses zeichnet sich aus durch eine Legierung mit einer Grundlage

10 von Nickel und Gewichtsanteile folgender Elemente: Kobalt 5 % bis 20 %, Chrom 20 % bis 30 %, Aluminium 5 % bis 12 %, Gallium 3 % bis 8 %, Yttrium 0,2 % bis 1 % sowie Rhenium 0 % bis 5 %. Die Anwesenheit herstellungsbedingter Verunreinigungen in üblichen Gewichtsanteilen ist selbstverständlich in Betracht zu ziehen, auch kommen Gewichtsanteile weiterer Elemente und Zusätze in Frage.

Eine besonders bevorzugte Zusammensetzung für die soeben beschriebene Legierung zeichnet sich aus durch folgende Gewichtsanteile: Kobalt 8 % bis 16 %, Chrom 21 % bis 27 %, Aluminium 6 % bis 10 %, Gallium 4 % bis 6 %, Yttrium 0,4 % bis 0,8 % sowie Rhenium 2 % bis 4 %.

Jedwede der beschriebenen Legierungen kann zusätzlich weitere
25 Elemente aufweisen, insbesondere: Hafnium 0 % bis 5 %, Wolfram 0 % bis 12 %, Mangan 0 % bis 10 %, Tantal 0 % bis 5 %,
Titan 0 % bis 5 %, Niob 0 % bis 4 % sowie Zirkonium 0 % bis
2 %.

Die Legierung in dem Erzeugnis ist bevorzugtermaßen eine Schutzschicht auf einem metallischen Substrat, insbesondere auf einem Substrat aus einer Nickelbasis- oder Kobaltbasis- Superlegierung. Das Substrat ist dabei insbesondere ein Bauteil zur Führung eines heißen, oxidierenden Gases, insbesondere in einer Gasturbine.

Auf der Schutzschicht des Erzeugnisses ist weiterhin vorzugsweise eine gasdurchlässige keramische Schicht aufgetragen, wobei diese keramische Schicht insbesondere ein stengelkristallines Gefüge hat. Eine solche keramische Schicht ist insbesondere als Wärmedämmschicht für ein Erzeugnis in Form einer Komponente für eine Gasturbine vorgesehen, wobei das Erzeugnis während seines Betriebs einer Temperatur ausgesetzt ist, die 1000 °C wesentlich überschreitet und je nach Anwendung bis knapp an den Schmelzpunkt des Substrates heranreichen kann. Die keramische Schicht besteht vorzugsweise aus 10 einem teilstabilierten Zirkonoxid, d.h. aus einem Werkstoff, welcher außer Zirkonoxid als Hauptbestandteil ein anderes Oxid, beispielsweise Lanthanoxid, Ceroxid, Calciumoxid, Yttriumoxid oder Magnesiumoxid aufweist. Durch die Beimischung des anderen Oxids wird die kristalline Struktur des Zirkon-15 oxids stabilisiert und verhindert, daß es in dem Zirkonoxid unter thermischer Belastung zu einem Phasenübergang kommt, bei welchem sich die kristalline Struktur des Zirkonoxids wesentlich verändert. Außerdem vorzugsweise haftet die keramische Schicht auf einem auf der Oberfläche haftenden und Gal-20 liumoxid enthaltenden Film, welcher gebildet wird durch Oxidation der Legierung vor oder nach dem Auftragen der keramischen Schicht.

Für das Substrat, auf dem die Legierung aufgetragen sein soll, wird eine Zusammensetzung mit einer Grundlage von Nikkel und zusätzlichen Elementen in folgenden Gewichtsanteilen bevorzugt: 0,06 % bis 0,14 % Kohlenstoff, 10 % bis 20 % Chrom, 6 % bis 11 % Kobalt, 1 % bis 3 % Molybdän, 1 % bis 6 % Wolfram, 1 % bis 6 % Tantal, 0 % bis 2 % Niob, 1 % bis 6 % Aluminium, 1 % bis 6 % Titan, 0 % bis 0,3 % Bor und 0 % bis 0,2 % Zirkonium.

Es folgt eine Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbei-35 spiels der Erfindung:

12

Auf ein Substrat in Form einer thermisch, mechanisch und korrosiv hoch belasteten Komponente einer Gasturbine, insbesondere einer Turbinenschaufel für eine Gasturbine, welche betrieblich einem heißen Rauchgas mit einer Temperatur von 1300 °C oder mehr ausgesetzt ist, wird eine Legierung als Schutzschicht aufgetragen, wobei das Auftragen durch Vakuum-Plasmaspritzen mit üblichen Nachbehandlungen erfolgt. Die Legierung hat eine Grundlage von Nickel und weist darüber hinaus folgende Gewichtsanteile auf: 10 % Kobalt, 23 % Chrom, 8 % Aluminium, 5 % Gallium, 3 % Rhenium und 0,6 % Yttrium. Das Substrat besteht aus einer Nickelbasis-Superlegierung herkömmlichen Typs; solche Superlegierungen sind unter den Bezeichnungen IN 738 sowie PWA 1483 bekannt.

Neben dem Vakuum-Plasmaspritzen sind andere Möglichkeiten zum Aufbringen der Schutzschicht die verschiedenen und an sich bekannten Verfahren der physikalischen Dampfabscheidung (PVD) bzw. der chemischen Dampfabscheidung (CVD). Zum Aufbringen einer keramischen Schicht auf die Schutzschicht kommt insbesondere ein PVD-Verfahren zum Einsatz.

Es wird erwartet, daß sich die Schutzschicht während des Betriebs, wenn sie mit einem Rauchgas belastet wird, welches Sauerstoff enthält, mit einem Film überzieht, welcher zumindest teilweise aus Galliumoxid besteht. Es wird außerdem erwartet, daß die Schutzschicht bei deutlich erhöhter Lebensdauer eine gegenüber einer Schutzschicht, die kein Gallium, dafür aber einen entsprechend erhöhten Gewichtsanteil aus Aluminium aufweist, deutlich verbesserte Duktilität hat. Auf diese Weise ist die Gallium enthaltende Schutzschicht deutlich weniger anfällig gegenüber Rißbildung, was einen zusätzlichen sehr positiven Effekt auf ihre Lebensdauer hat.

25

30

Durch den Zusatz von Gallium wird eine gegenüber den Legierungen des Standes der Technik deutlich erhöhte Lebensdauer
für die Legierung erwartet. Ist die thermische Belastung des
Erzeugnisses während seines Betriebes sehr hoch, kann die von

13

der Legierung gebildete Oberfläche mit einer keramischen Schicht, vorzugsweise einer keramischen Schicht mit stengel-kristallinem Gefüge und bestehend aus teilstabilisiertem Zirkonoxid, überzogen werden. Die Schicht wird dabei insbesondere angebunden an einen Galliumoxid enthaltenden, durch Oxidation der Legierung gebildeten Film, welcher auf der Oberfläche haftet.

14

### Patentansprüche

10

25

35

1. Erzeugnis zur Führung eines heißen, oxidierenden Gases mit einer von dem Gas zu beaufschlagenden Oberfläche, welche von einer Legierung gebildet ist, die folgende Gewichtsanteile aufweist:

Chrom 10 % bis 40 % Gallium 1 % bis 20 % Aluminium 0 % bis 20 % Silizium 0 % bis 10 %

ein reaktives Element aus der Gruppe umfassend Yttrium, Scandium und die Elemente der Seltenen Erden

0 % bis 2 % 0 % bis 5 % Hafnium Mangan 15 0 % bis 10 % Niob 0 % bis 4 % Platin 0 % bis 10 % 0 % bis 20 % Rhenium 0 % bis 10 % Tantal 20 0 % bis 5 % Titan 0 % bis 12 % Wolfram Zirkonium 0 % bis 2 %

Grundlage zumindest ein Element aus der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt und Nickel.

- 2. Erzeugnis nach Anspruch 1, bei dem der Gewichtsanteil des Aluminiums bis 10 % beträgt.
- 3. Erzeugnis nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der Gewichtsan-30 teil des Siliziums bis 2 % beträgt.
  - 4. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem das reaktive Element Yttrium ist und sein Gewichtsanteil bis 2% beträgt.
  - 5. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem die Legierung als Grundlage nur Kobalt und/oder Nickel enthält.

15

6. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem die Legierung Aluminium enthält.

- 7. Erzeugnis nach Anspruch 6, bei dem der Gewichtsanteil des 5 Aluminiums größer ist als der Gewichtsanteil des Galliums.
  - 8. Erzeugnis nach Anspruch 6 oder 7, bei dem die Summe der Gewichtsanteile von Aluminium bzw. Gallium bis 20 % beträgt.
- 9. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem der Gewichtsanteil des Galliums bis bis 15 % beträgt.
  - 10. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem der Gewichtsanteil des Rheniums bis zu 15 % beträgt.
- 11. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem die Oberfläche von einem zumindest teilweise aus Galliumoxid bestehenden Film bedeckt ist.
- 12. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem die Grundlage der Legierung Nickel ist und die Legierung folgende Gewichtsanteile aufweist:

 Kobalt
 5 % bis 20 %

 Chrom
 20 % bis 30 %

 25 Aluminium
 5 % bis 12 %

 Gallium
 3 % bis 8 %

 Yttrium
 0,2 % bis 1 %

 Rhenium
 0 % bis 5 %

30 13. Erzeugnis nach Anspruch 12, bei dem die Legierung folgende Gewichtsanteile aufweist:

 Kobalt
 8 % bis
 16 %

 Chrom
 21 % bis
 27 %

 Aluminium
 6 % bis
 10 %

 35 Gallium
 4 % bis
 6 %

 Rhenium
 2 % bis
 4 %

 Yttrium
 0,4 % bis
 0,8 %

16

14. Erzeugnis nach einem der vorigen Ansprüche, bei dem die Legierung als Schutzschicht auf einem metallischen Substrat, insbesondere auf einem Substrat aus einer Nickelbasis- oder Kobaltbasis-Superlegierung, aufgetragen ist.

5

- 15. Erzeugnis nach Anspruch 14, bei dem eine gasdurchlässige keramische Schicht, die insbesondere ein stengelkristallines Gefüge hat, auf die Oberfläche aufgetragen ist.
- 10 16. Erzeugnis nach Anspruch 15, bei dem die keramische Schicht aus einem teilstabilisierten Zirkonoxid besteht.
- 17. Erzeugnis nach Anspruch 15 oder 16, bei dem die keramische Schicht auf einem Galliumoxid enthaltenden, auf der Oberfläche haftenden Film haftet.
  - 18. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 14 bis 17, bei dem das Substrat eine Grundlage von Nickel hat und folgende Gewichtsanteile aufweist:

```
0,06 % bis 0,14 % Kohlenstoff
20
         10 % bis
                   20 % Chrom
         6 % bis 11 % Kobalt
          1 % bis
                   3 % Molybdän
                 6 % Wolfram
          1 % bis
                   6 % Tantal
25
          1 % bis
                   2 % Niob
          0 % bis
          1 % bis
                   6 % Aluminium
                   6 % Titan
          1 % bis
          0 % bis 0,3 % Bor
30
          0 % bis
                  0,2 % Zirkonium.
```

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 96/01465

A. CLAS	SIFICATION OF SUBJECT MATTER			
IPC 6	C22C30/00 C22C19/00			
According to	International Patent Classification (IPC) or to both na	ational classification and IPC		
	OS SEARCHED	1 '0 ' 1 1 1		
	cumentation searched (classification system followed by c	lassification symbols)		
IbC 6	C22C			
Documentation	on searched other than minimum documentation to the external	ent that such documents are included in th	e fields searched	
Electronic dat	ta base consulted during the international search (name of	data base and, where practicable, search to	erms used)	
Executionic da	a base constituted during the minimum to the constitution of the c	•		
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
			4.6.0.40	
A	US,A,3 898 081 (KUKHAR VASILY VALENTINOVICH) 5. AUGUST 1975	(05.08.75)	1-6,9,10	
	see claims 1,4; Table			
	US A E 262 245 (ULTON NICHOLAS	F FT AI)	14-16	
A	US,A,5 262 245 (ULION NICHOLAS E ET AL) 14-16 16. November 1993 (16.11.93)			
	Cited in the application			
4,0	see claims	NTC \ 47 Manch 1002		
A	EP,A 0 532 150 (GEN ELECTR (17.03.93)	(IC) 17.March 1995		
	Cited in the application			
		•		
1.				
Fueth	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.		
1 delice decimalistic de la constant				
"A" document defining the general state of the art which is not considered date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention				
to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filing date  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot considered novel or cannot be considered to involve an invent				
"T" domm	tent which may throw doubts on priority claim(s) or which is to establish the publication date of another citation or other	step when the document is taken alo	one	
specia	l reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive combined with one or more other suc	e step when the document is	
means being obvious to a person skilled in the art				
the priority date claimed				
Date of the actual completion of the international search  Date of mailing of the international search report				
13	November 1996 (13.11.96)	4 December 1996 (C	14.12.96)	
Name and	mailing address of the ISA/	Authorized officer		
1	opean Patent Office			
Facsimile	•	Telephone No.		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern nal Application No PCT/DE 96/01465

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3898081	05-08-75	NONE	
US-A-5262245	16-11-93	NONE	
EP-A-0532150	17-03-93	US-A- 5316866 CA-A- 2076124 JP-A- 5132751	31-05-94 10-03-93 28-05-93

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nales Aktenzeichen
PCT/DE 96/01465

A. KLASSI IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C22C30/00 C22C19/00		
	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	sifikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE	``	
Recherchier IPK 6	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole C22C	: )	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	eit diese unter die recherchierten Gebiete	e fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	me der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
CAISW	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>e</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,3 898 081 (KUKHAR VASILY VALENTINOVICH) 5.August 1975 siehe Ansprüche 1,4; Tabelle		1-6,9,10
A	US,A,5 262 245 (ULION NICHOLAS E 16.November 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche	ET AL)	14-16
A	EP,A,O 532 150 (GEN ELECTRIC) 17.1 in der Anmeldung erwähnt	März 1993	
	eitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Inchmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besonder  'A' Verö aber  'E' ältere Annr  'L' Verö sche ande soll ausg 'O' Verö eine  'P' Verö dem	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  iffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  is Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen neldedatum veröffentlicht worden ist ffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- inen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer eren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie geführt)  iffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht iffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	T" Spätere Veröffentlichung, die nach de oder dem Prioritätsdatum veröffentli Anmeldung nicht kollidiert, sondern Erfindung zugrundeliegenden Prinzig Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Beckann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Beckann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend bet kann nicht als auf erfinderischer Tät werden, wenn die Veröffentlichung r Veröffentlichung nieser Kategorie diese Verbindung für einen Fachmar"&". Veröffentlichung, die Mitglied derse Absendedatum des internationalen F	cht worden ist und int der nur zum Verständnis des der ps oder der ihr zugrundeliegenden deutung; die beanspruchte Erfindun itlichung nicht als neu oder auf trachtet werden deutung; die beanspruchte Erfindur igkeit beruhend betrachtet mit einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und nn naheliegend ist lben Patentfamilie ist
Datum de	13.November 1996	0 4. 12. 96	
Name un	d Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, For (+ 31-70) 340-3016	Ashley, G	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 96/01465

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3898081	05-08-75	NEINE	
US-A-5262245	16-11-93	NEINE	
EP-A-0532150	17-03-93	US-A- 5316866 CA-A- 2076124 JP-A- 5132751	31-05-94 10-03-93 28-05-93